

DIALOG(R)File 347: JAPIO  
(c) 2009 JPO & JAPIO. All rights reserved.

06332263 \*\*Image available\*\*

ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT MATERIAL AND ORGANIC  
ELECTROLUMINESCENT ELEMENT USING THE SAME

Pub. No.: 11-273865 [JP 11273865 A]  
Published: October 08, 1999 (19991008)  
Inventor: TANAKA TAIZO  
Applicant: NEC CORP  
Application No.: 10-092223 [JP 9892223]  
Filed: March 23, 1998 (19980323)  
International Class: H05B-033/14; C09K-011/06

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To allow an electroluminescent layer to emit light in a red color region with high luminance and realize long life by forming it from an oxazalone derivative.

SOLUTION: This organic EL element material is made of an oxazalone derivative expressed by a formula. In the formula, R1 and R2 each independently represents a hydrogen atom, halogen group, hydroxyl group, substituted or unsubstituted amino group, nitro group, cyano group, substituted or unsubstituted alkyl group, substituted or unsubstituted alkenyl group, substituted or unsubstituted cycloalkyl group, substituted or unsubstituted alkoxy group, substituted or unsubstituted aromatic hydrocarbon group, substituted or unsubstituted aromatic heterocycle group, substituted or unsubstituted aralkyl group, or substituted or unsubstituted aryloxy group, substituted or unsubstituted alkoxycarbonyl group or carboxyl group. The compound expressed by the formulas is used for an electroluminescent layer in the organic EL element.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

特開平11-273865

(43) 公開日 平成11年(1999)10月8日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup> H 0 5 B 33/14 C 0 9 K 11/06	識別記号 6 5 5	F I H 0 5 B 33/14 C 0 9 K 11/06 B 6 5 5
審査請求 有 請求項の数10 F D (全 11 頁)		
(21) 出願番号	特願平10-92223	(71) 出願人 000004237
(22) 出願日	平成10年(1998) 3 月23日	日本電気株式会社 東京都港区芝五丁目7番1号
		(72) 発明者 田中 泰三 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
		(74) 代理人 弁理士 堀 城之

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 高輝度かつ長寿命の赤色発光有機EL素子を提供することができるようにする。

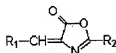
【解決手段】 有機EL素子の発光層の構成材料として、一般式(1)(式中、R1、R2はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン基、ヒドロキシル基、置換若しくは無置換のアミノ基、ニトロ基、シアノ基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルコキシ基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは無置換の芳香族複素環基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリーロキシ基、置換若しくは無置換のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基を表す)で示されるオキサンロン誘導体と通常の発光材料とを混合して用いる。

【化1】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式（1）

【化1】



（式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン基、ヒドロキシル基、置換若しくは無置換のアミノ基、ニトロ基、シアノ基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルコキシ基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは無置換の芳香族複素環基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリールオキシ基、置換若しくは無置換のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基を表す）で示されるオキサゾロン誘導体からなることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【請求項2】 一對の電極間に、少なくとも1層以上の発光層を含む有機機能層を挟持した有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機機能層の少なくとも1層を構成する材料が、前記一般式（1）で示されるオキサゾロン誘導体からなる有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 一對の電極間に、少なくとも1層以上の発光層を含む有機機能層を挟持した有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記発光層が、前記一般式（1）で示されるオキサゾロン誘導体からなる有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 前記発光層は、450ナノメートル乃至590ナノメートルの波長に電界発光のスペクトルを持つ緑色発光材料、および前記一般式（1）で示されるオキサゾロン誘導体からなる有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層であることを特徴とする請求項2または請求項3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 前記発光層は、キノリン系金属錯体、および前記一般式（1）で示されるオキサゾロン誘導体からなる有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層であることを特徴とする請求項2または請求項3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】 前記発光層は、キノリン系金属錯体、および前記一般式（1）で示されるオキサゾロン誘導体からなる有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有し、前記有機エレクトロルミネッセンス素子材料を、前記キノリン系金属錯体に対して、0.001重量パーセント（wt%）乃至50重量パーセント（wt%）の範囲で含有することを特徴とする請求項2または請求項3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】 所定の基板上に、上方から、陰極、発光層、陽極の順に備えたことを特徴とする請求項2または請求項3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】 所定の基板上に、上方から、陰極、電子輸送層、発光層、正孔輸送層、陽極の順に備えたことを特徴とする請求項2または請求項3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項9】 所定の基板上に、上方から、陰極、発光層、正孔輸送層、陽極の順に備えたことを特徴とする請求項2または請求項3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項10】 所定の基板上に、上方から、陰極、電子輸送層、発光層、陽極の順に備えたことを特徴とする請求項2または請求項3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、例えば、平面光源や表示素子に用いて好適な有機エレクトロルミネッセンス素子材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0002】

【従来の技術】有機エレクトロルミネッセンス素子は、陽極から注入された正孔と陰極から注入された電子が蛍光能を有する発光層内で再結合し、励起状態から失活する際に光を放射する現象を利用するものである。これらの研究は有機化合物の高い蛍光量子収率と、多種多様に設計可能な分子構造に着目したところに端を発したものであったが、その発光輝度、発光効率は低く、実用レベルとは言えなかった。

【0003】しかし、その後、タング（Tang）とバンズリク（Vanslyke）らは発光層のみの構成から、正孔を輸送する能力に優れた材料（以下、正孔輸送層という）とを組み合わせた積層構造をとることで、格段にその性能が向上することを報告した（アプライド・フィジクス・レター（Applied Physics Letter），51巻，913ページ，1987年）。これを機に、研究は正孔を注入する為のみの役割を持った層（正孔注入層）、電子を輸送する為の役割を持った層（電子輸送層）など、完全に機能分離するという手法を基本としたものに集中され、各有機材料の高性能化も相まって、表示装置としての実用化が近くなってきている。以下では、発光層、電子輸送層、正孔輸送層、及び正孔注入層を総じて有機機能層という。

【0004】最近では、緑色発光系としては、正孔注入

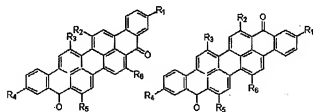
層にスターバースト系アミンを用いることで、輝度  $10$  万  $\text{cd}/\text{m}^2$  以上、発光効率  $101 \text{ lm}/\text{W}$  以上（月刊ディスプレイ、1995年9月号）、連続駆動時における輝度の半減寿命1万時間以上が報告されている。また、青色発光を呈する有機エレクトロルミネッセンス素子としては、ジスチルアリーレン誘導体を発光材料に用いて輝度  $2$  万  $\text{cd}/\text{m}^2$  以上、発光効率  $51 \text{ lm}/\text{W}$ 、半減寿命  $5$  千時間以上が報告されている。（日本化学会第70春季年会特別講演）。

【0005】一方、赤色発光を呈する材料に関する研究は、元々有機化合物が無機半導体材料よりも広いバンドギャップをもつという特徴を有する為、分子設計が容易でないこと、また、合成された物質の成膜性が困難であったり、高純度化のための精製収率が悪い等の問題が発生する理由上、実用レベルまでには至っていない。

【0006】【発明が解決しようとする課題】こう言った背景のなかで、赤色発光乃至多色化を図る方法として、特開平3-152897に開示されたような試みがなされている。これは、有機EL素子の前面に色変換層と呼ばれるフィルタを挿入するものである。このフィルタは、有機EL素子からの発光波長に吸収を持つと同時に、蛍光を発するような特性を持つものである。従って、EL素子からの発光の一部がフィルタを透過する際に、色変換され、赤色乃至多色発光として取り出されることになる。

【0007】しかし、この方法ではEL発光をフィルタで色変換する為の量子収率に限界がある為、十分な発光効率が得られないことや、フィルタ使用によるコスト高を免れることができないといった問題があった。一方、赤色発光を示すEL材料を開示した例として、特開平7-288184に示されたようなフタロシアニン系化合物

【0008】



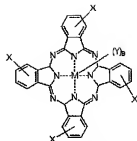
【0015】（式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ は、同一或いは異なっていて、水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フェニル基、ジアルキルアミノ基、ジフェニルアミノ基を示す。）

【0016】特開平7-238280に示されるピオラントロン誘導体

【0017】

【化5】

【化2】

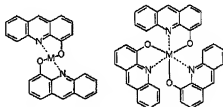


【0009】（式中、 $X$ は水素、 $M$ はマグネシウム、リチウム、ナトリウム、カルシウム、亜鉛、アルミニウム、ガリウムおよびインジウムよりなる群から選択される。（ $Y$ ） $B$ は $B$ が0は又1であり、 $B$ が1である場合に、 $Y$ は塩素及びフッ素よりなる群から選択される。）

【0010】特開平7-166159に示される、4-ヒドロキシアクリジン化合物

【0011】

【化3】

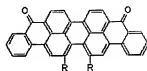


【0012】（式中、 $M$ は周期律表の2族、3族の金属）

【0013】特開平7-90259に示されるような、ピオラント類化合物

【0014】

【化4】



【0018】（式中、 $R$ は $H$ 、 $C_nH_{2n+1}$ 、 $C_nH_{2n+1}O$ 、 $NH_2$ 、 $N(C_6H_5)_2$ 、 $NO_2$ 、 $CF_3$ 、ハロゲン原子からなる群より選択される）などを挙げること

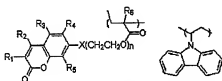
ができる。

【0019】これらの材料を用いた赤色発光素子の構造を図6をもとに説明する。まず、透明絶縁性支持基板201上に、電極として透明導電性薄膜202を積層する。さらに、その上部に、正孔輸送層203、上記赤色発光層204、電子輸送層205を積層し、最後に上部陰極層206を成膜する。

【0020】赤色発光層204は、正孔および電子の注入、輸送能力が低い為、正孔輸送層203と電子輸送層205で挟持することで高効率化を図ることができる。しかし、上記赤色発光材料は蛍光の量子収率が低く、素子内部に流れる電流量を増加させても、約1000cd/m<sup>2</sup>程度の輝度でしか発光できず、実用性には欠けるものである。また、フルカラー表示のための青色乃至白色発光のための技術として、クマリン誘導体を用いた例としては、特開平8-157815に示される

【0021】

【化6】

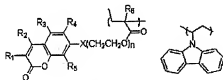


【0022】ようなクマリン誘導体と特定構造化合物との混合材料（式中R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>は独立に水素、フッ素、アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、アルカノイルオキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アリール基、シアノ基、アルカノイル基またはトリフルオロメチル基から選択され、Xは、OまたはNY（Yは水素、アルキル基またはアリール基を示す）を示し、nは0、1又は2を示し、R<sub>6</sub>は水素またはメチル基を示す）。

【0023】特開平7-126330、特開平7-188340で示される

【0024】

【化7】



【0025】クマリン誘導体と特定構造を有する化合物との混合材料、（式中R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>は独立に水素、フッ素、アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、アルカノイルオキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アリール基、シアノ基、アルカノイル基またはトリフルオロメチル基から選択され、Xは、OまたはNY（Yは水素、アルキル基またはアリール基を示す）を示し、nは0、1又は2を示し、R<sub>6</sub>は水素またはメチル基を示す）。

す。）を挙げることができる。

【0026】これらの有機材料を発光層として用いた場合、安定な青色発光が得られ、さらに発光層に対して、緑色系、赤色系のドーパント材料を混入することで、白色発光が可能となる。しかし、いずれの赤色発光材料を用いても、十分な輝度が得られず、多色化を試みた場合、色バランス低下の要因となる。

【0027】第二の問題点は、成膜性の問題が挙げられる。上記クマリン誘導体は分子量50万程度の高分子であるため、通常の成膜法である抵抗加熱型の真空蒸着が行えず、トルエン、アセトン等の有機溶剤に溶解してのスピンコーティング法を取らざるを得ない。回転数6000rpm程度でコーティングした場合、薄膜の均一性が真空蒸着法と比較して数%から数十%劣るだけでなく、膜中に数ミクロン単位で欠陥が発生するおそれがあり、ひいては有機EL素子の寿命をも短命化する要因とも成りうる。

【0028】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料は、下記一般式（1）

【化1】（式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン基、ヒドロキシル基、置換若しくは無置換のアミノ基、ニトロ基、シアノ基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルコキシ基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは無置換の芳香族複素環基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリールオキシ基、置換若しくは無置換のアルコキシカルボニル基、カルボキシ基を表す）で示されるオキサゾロン誘導体からなることを特徴とする。請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子は、一方の電極間に、少なくとも1層以上の発光層を含む有機機能層を挟持した有機エレクトロルミネッセンス素子において、有機機能層の少なくとも1層を構成する材料が、一般式（1）で示されるオキサゾロン誘導体からなる有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有することを特徴とする。請求項3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子は、一方の電極間に、少なくとも1層以上の発光層を含む有機機能層を挟持した有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が、一般式（1）で示されるオキサゾロン誘導体からなる有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有することを特徴とする。また、発光層は、450ナノメートル乃至590ナノメートルの波長に電界発光のスペクトルを持つ特種発光材料、および一般式（1）で示されるオキサゾロン誘導体からなる有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層であるようにすることができる。また、発光層は、キノリン系金属錯体、および前記一般式（1）で示されるオキサゾロン誘導体からなる有機エレクトロルミネッセンス

ス素子材料を含有する層であるようにすることができる。また、発光層は、キノリン系金属錯体、および前記一般式(1)で示されるオキサゾロン誘導体からなる有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有し、前記有機エレクトロルミネッセンス素子材料を、前記キノリン系金属錯体に対して、0.001重量パーセント(wt%)乃至50重量パーセント(wt%)の範囲で含有するようにすることができる。また、所定の基板上に、上方から、陰極、発光層、陽極の順に備えるようにすることができる。また、所定の基板上に、上方から、陰極、発光層、陽極の順に備えるようにすることができる。また、所定の基板上に、上方から、陰極、発光層、正孔輸送層、陽極の順に備えるようにすることができる。また、所定の基板上に、上方から、陰極、電子輸送層、発光層、陽極の順に備えるようにすることができる。また、所定の基板上に、上方から、陰極、電子輸送層、発光層、陽極の順に備えるようにすることができる。本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子においては、有機エレクトロルミネッセンス素子材料が、一般式(1)で示されるオキサゾロン誘導体からなり、一対の電極間に、少なくとも1層以上の発光層を含む有機機能層を挟持した有機エレクトロルミネッセンス素子の有機機能層の少なくとも1層を構成する材料が、上記有機エレクトロルミネッセンス

素子材料を含有する

#### 【0029】

【発明の実施の形態】以下、本発明の有機エレクトロルミネッセンス(E L)素子の実施の形態について説明する。本発明で用いられる有機E L素子材料を構成するオキサゾロン誘導体は、上記従来の問題点を解決するような特徴を有する。すなわち、本発明の有機E L素子材料は、高い量子収率を有する為に、有機E L素子の発光層もしくは発光層中に微量混入することで、赤色領域において高い輝度で発光させることができる。また、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子材料は、抵抗加熱型の成膜法によって容易に薄膜化が可能である。加えるに、薄膜状態は極めて安定かつ平坦性に優れており、大気中に放置された状態であっても、結晶化、凝集状態形成といった膜構造の変化は認められず、有機E L素子の長寿命化を図ることが容易である。

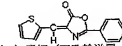
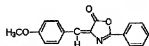
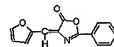
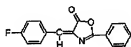
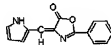
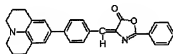
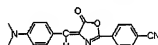
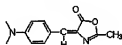
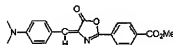
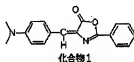
【0030】本発明に係る有機E L素子において用いる一般式(1)

#### 【0031】

【化1】

【0032】で表される化合物の例を表1に挙げた。

【表1】



【0033】一般式(1)で表される化合物は、これらの例に限定されるものではない。また、本発明に係る有機E L素子は、陰極と陽極の間に有機薄膜層を1層以上積層した構造であり、その例として、図1乃至図4に示すように、以下の4構造を挙げることができる。

【0034】(1)陽極/発光層/陰極(図1)

(2)陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極(図2)

(3)陽極/発光層/電子輸送層/陰極(図3)

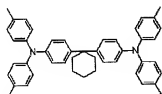
(4)陽極/正孔輸送層/発光層/陰極(図4)

【0035】一般式(1)で表される化合物は、上記の有機E L素子における発光層に用いることができる。この際、一般式(1)で表される化合物に加えて、他の正孔輸送材料、電子輸送材料、発光材料との混合物として用いることも可能である。本発明に係る有機E L素子に用いられる正孔輸送材料は特に限定されず、通常、正孔輸送材料として使用される化合物であればいかなる化合物でも使用可能である。

【0036】例えば、ビス(ジ(p-トリル)アミノフェニル)-1, 1-シクロヘキサン、

【0037】

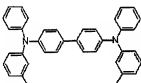
【化8】



【0038】N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、

【0039】

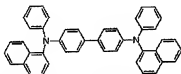
【化9】



【0040】N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(1-ナフチル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、

【0041】

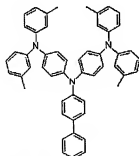
【化10】



【0042】スターバースト型分子、

【0043】

【化11】



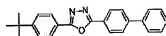
【0044】等が挙げられる。

【0045】また、本発明に係る有機EL素子に用いられる電子輸送材料は特に限定されず、通常、電子輸送材料として使用されている化合物であればいかなる電子輸送材料でも使用可能である。例えば、2-(4-ビフェ

ニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、

【0046】

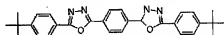
【化12】



【0047】ビス[2-(4-t-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール]-m-フェニレン、

【0048】

【化13】



【0049】等のオキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキシシ金属錯体等を挙げることができる。

【0050】

【実施例】以下、本発明の実施例の製造方法または使用方法に関して、具体的数値または具体的製造方法を特定し、図面を参照して、本発明の実施例の動作を1つずつ順を追って詳しく説明する。

【0051】有機薄膜EL素子の陽極は、正孔を正孔輸送層に注入する役割を担うものであり、4.5 eV以上の仕事関数を有することが効果的である。本発明に係る有機EL素子に用いられる陽極材料の具体例としては、酸化インジウム錫合金(ITO)、酸化錫(NESA)、金、銀、白金、銅等がある。また、陰極としては、電子輸送層または発光層に電子を効率よく注入する為に、陽極よりも仕事関数が小さい材料が好ましい。陰極材料について特に限定されないが、具体的には、インジウム、アルミニウム、マグネシウム、マグネシウム-インジウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金、アルミニウム-リチウム合金、マグネシウム-銀合金等を使用することができる。

【0052】本発明に係る有機EL素子に係る有機EL素子の各有機層の形成方法は特に限定されない。従来公知の真空蒸着、スピンコーティング法による形成方法を挙げることができる。本発明の有機EL素子に用いる一般式(1)で表される有機薄膜層は、真空蒸着法、分子線蒸着法(MBE)、あるいは溶媒に溶かした溶液のディップ法、スピンコーティング法、キャスト法、バコーコート法、ロールコート法等の塗布法による公知の成膜法で形成することができる。本発明に係る有機EL素子の各有機層の膜厚は特に限定されないが、一般に膜厚が薄すぎるとピンホール等の欠陥が生じやすく、逆に厚すぎると高い印加電圧を必要となり、効率が低下する。このため、各有機層の膜厚は1 nm乃至数 nmから1 μmの範囲が好ましい。

【0053】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明の要旨を変更しない限り、本発明の実施例に

限定されるものではない。

【0054】(合成例)

表1中、化合物(1) 4-(4-ジメチルアミノベンジリデン)-2-フェニル-5-オキサゾロン。の合成。

【0055】酢酸ナトリウム(0.1mol)の存在下、p-ジメチルアミノベンズアルデヒド(0.1mol)と馬尿酸(0.1mol)を無水酢酸中(500ml)で2時間攪拌した。混合物を冷却し、析出した結晶をトルエン-ヘキサンより再結晶すると、82%の収率で4-(4-ジメチルアミノベンジリデン)-2-フェニル-5-オキサゾロンが得られた。

【0056】(実施例1)実施例1に係る有機EL素子の断面構造を図5に示す。本実施例に係る有機EL素子は、ガラス基板1と、ガラス基板1上に形成された陽極2及び陰極3と、陽極2と陰極3との間に挟み込まれた発光層4とからなる。

【0057】以下、実施例1に係る有機EL素子の作製手順について説明する。まず、ガラス基板1上にITOをスパッタリングによってシート抵抗 $15\Omega/\square$ 以下になるように成膜し、陽極2とした。そのITO付きガラスを、純水とイソプロピルアルコールにて、それぞれ約40分間、超音波洗浄を行った後、さらに沸騰させたイソプロピルアルコール上で乾燥させた。さらにUVオゾン洗浄装置にてこの基板を10分間洗浄し、真空蒸着装置の基板ホルダに取り付ける。

【0058】また、高純度グラファイト製のるつばに、発光材料である上配合成例で得た4-(4-ジメチルアミノベンジリデン)-2-フェニル-5-オキサゾロンを1g入れ、これを通電用端子に取り付けた後、真空層内を $2\times 10^{-4}\text{Pa}$ まで排気した。そして、発光材料が入ったるつばに通電し、 $0.2\sim 0.3\text{nm}/\text{Sec}$ の蒸着速度で60nmの膜厚になるまで蒸着した。次に、真空層を大気圧に戻し、支持基板/ITO/4-(4-ジメチルアミノベンジリデン)-2-フェニル-5-オキサゾロン層の上部にステンレス製蒸着マスクを取り付ける。ここで、BN製ポートにアルミニウムを3g入れ、通電用端子に取り付ける。

【0059】同様に、タングステン製のフィラメントに、Liを1g入れ、別の通電用端子に取り付ける。真空層を $1\times 10^{-4}\text{Pa}$ まで排気した後、アルミニウムの蒸着速度が $0.2\text{nm}/\text{Sec}$ となるように通電し、同時にリチウムの蒸着速度が $0.02\text{nm}/\text{Sec}$ となるよう別の蒸着電源を用いて通電した。両材料の蒸着速度が安定してきたところでシャッターを開放し、混合膜の膜厚が20nmとなったところでリチウムの蒸着電源を止め、アルミニウム膜を170nmの膜厚になるまで成膜した。再び、真空層を大気圧に戻し、支持基板/ITO/4-(4-ジメチルアミノベンジリデン)-2-フェニル-5-オキサゾロン層/ALi/A1よりなるEL素子を作製した。

【0060】この素子のITOを正極、アルミニウム電極を負極とし、8V印可した結果、電流が $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 流れ、輝度 $300\text{cd}/\text{m}^2$ の赤色発光を得た。この時の発光効率は $1.1\text{ルーメン}/\text{ワット}(1\text{lm}/\text{W})$ であった。また、この素子を大気中で5000時間保存した後、非発光部面積の観測した結果、発光面積に対する割合は約9%であった。

【0061】次に、実施例1から得られる効果について説明する。本発明の一例である4-(4-ジメチルアミノベンジリデン)-2-フェニル-5-オキサゾロンは、材料自体に赤色領域に高い発光の量子収率を持つ為には、有機EL素子の発光材料として用いた場合、強い発光を得ることができる。また、4-(4-ジメチルアミノベンジリデン)-2-フェニル-5-オキサゾロンの薄膜状態は安定であり、長時間有機EL素子を駆動するような熱的負荷を与えても、アモルファス状態を維持することができる。すなわち有機EL素子のダークスポット(非発光部)形成は極力抑制すると言える。

【0062】(実施例2)実施例1の場合と同様にして用意したITO付白板ガラスを蒸着機に装着した後、高純度グラファイト製のるつばに、正孔輸送層としてビス(ジ(p-トリル)アミノフェニル)-1,1-シクロヘキサンを1g入れ、別のるつばに発光材料として4-(4-ジメチルアミノベンジリデン)-2-フェニル-5-オキサゾロンを1g入れる。真空層を $1\times 10^{-4}\text{Pa}$ まで排気した後、ビス(ジ(p-トリル)アミノフェニル)-1,1-シクロヘキサンが入ったるつばに通電し、 $0.2\sim 0.3\text{nm}/\text{Sec}$ の蒸着速度で50nmの膜厚になるまで成膜した。

【0063】つづいて、4-(4-ジメチルアミノベンジリデン)-2-フェニル-5-オキサゾロンが入ったるつばに通電し、蒸着速度 $0.2\sim 0.4\text{nm}$ で膜厚50nmになるまで成膜した。次に真空層を大気圧に戻し、支持基板/ITO/ビス(ジ(p-トリル)アミノフェニル)-1,1-シクロヘキサン層/4-(4-ジメチルアミノベンジリデン)-2-フェニル-5-オキサゾロン層の構造の素子に実施例1の方法と同様な手法によって、陰極を形成した。

【0064】EL素子を蒸着機から取り出したあと、実施例1の場合と同様に通電試験を行った結果、電圧を6V印可した時、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流が流れ、輝度 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ の赤色発光を得た。

【0065】(実施例3)実施例1の場合と同様にして用意したITO付白板ガラスを蒸着機に装着した後、高純度グラファイト製のるつばに電子輸送材料としてビス(2-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール)-m-フェニレンを1g入れ、別のるつばに発光材料として4-(4-ジメチルアミノベンジリデン)-2-フェニル-5-オキサゾロンを1g入れる。真空層を $1\times 10^{-4}\text{Pa}$ まで排気した後、4-



(4-ジメチルアミノベンジリデン) - 2-フェニル-5-オキサゾロンが入ったるつばに通電し、0.2〜0.3 nm/Sec の蒸着速度で50 nmの膜厚になるまで成膜した。

【0066】 つづいて、ビス {2- (4-*t*-ブチルフェニル) - 1, 3, 4-オキサジアゾール} - *m*-フェニレンが入ったるつばに通電し、蒸着速度0.2〜0.4 nmで膜厚50 nmになるまで成膜した。次に、真空層を大気圧に戻し、支持基板/ITO/4- (4-ジメチルアミノベンジリデン) - 2-フェニル-5-オキサゾロン層/ビス {2- (4-*t*-ブチルフェニル) - 1, 3, 4-オキサジアゾール} - *m*-フェニレン層の構造の素子に、実施例1の方法と同様の手法によって、陰極を形成した。

【0067】 EL素子を蒸着機から取り出した後、実施例1の場合と同様に通電試験を行った結果、電圧を6 V印可した時、6 mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、輝度220 cd/m<sup>2</sup>の赤色発光を得た。

【0068】 (実施例4) 実施例1の場合と同様にして用意したITO付白版ガラスを蒸着機に装着した後、高純度グラファイト製のつづばに、正孔輸送層としてビス (ジ (p-トリル) アミノフェニル) - 1, 1-シクロヘキサンを1 g入れ、さらに別のつづばに電子輸送材料としてビス {2- (4-*t*-ブチルフェニル) - 1, 3, 4-オキサジアゾール} - *m*-フェニレンを1 g入れ、さらに別のつづばに発光材料として4- (4-ジメチルアミノベンジリデン) - 2-フェニル-5-オキサゾロンを1 g入れる。

【0069】 真空層を1×10<sup>-4</sup> Paまで排気した後、ビス (ジ (p-トリル) アミノフェニル) - 1, 1-シクロヘキサンが入ったるつばに通電し、0.2〜0.3 nm/Sec の蒸着速度で40 nmの膜厚になるまで成膜した。ついで、4- (4-ジメチルアミノベンジリデン) - 2-フェニル-5-オキサゾロンが入ったるつばに通電し、0.2〜0.3 nm/Sec の蒸着速度で50 nmの膜厚になるまで成膜した。

【0070】 最後にビス {2- (4-*t*-ブチルフェニル) - 1, 3, 4-オキサジアゾール} - *m*-フェニレンが入ったるつばに通電し、蒸着速度0.2〜0.4 nmで膜厚50 nmになるまで成膜した。次に、真空層を大気圧に戻し、支持基板/ITO/ビス (ジ (p-トリル) アミノフェニル) - 1, 1-シクロヘキサン/4- (4-ジメチルアミノベンジリデン) - 2-フェニル-5-オキサゾロン層/ビス {2- (4-*t*-ブチルフェニル) - 1, 3, 4-オキサジアゾール} - *m*-フェニレン層の構造の素子に、実施例1の方法と同様の手法によって、陰極を形成した。

【0071】 EL素子を蒸着機から取り出した後、実施例1の場合と同様に通電試験を行った結果、電圧を6 V印可した時、15 mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、輝度46

00 cd/m<sup>2</sup>の赤色発光を得た。

【0072】 (実施例5) 実施例1の場合と同様に、支持基板を洗浄後、蒸着装置に装着し、高純度グラファイト製のつづばに、正孔輸送層としてビス (ジ (p-トリル) アミノフェニル) - 1, 1-シクロヘキサンを1 g入れ、別のつづばに発光ホスト材料としてビスチリルアントラセン誘導体 (BSA) を1 g入れる。さらに別のつづばに発光ドープバント材として4- (4-ジメチルアミノベンジリデン) - 2-フェニル-5-オキサゾロン層を1 g入れ、それぞれ別の通電用端子に取り付ける。また、別のつづばに電子輸送材料としてビス {2- (4-*t*-ブチルフェニル) - 1, 3, 4-オキサジアゾール} - *m*-フェニレンを1 g入れ、先の通電用端子とは別の端子に取り付ける。

【0073】 真空層を1×10<sup>-4</sup> Paまで排気した後、ビス (ジ (p-トリル) アミノフェニル) - 1, 1-シクロヘキサンが入ったるつばに通電し、0.2〜0.3 nm/Sec の蒸着速度で膜厚50 nmになるまで成膜した。次に、BSAおよび4- (4-ジメチルアミノベンジリデン) - 2-フェニル-5-オキサゾロンが入ったるつばにそれぞれ通電し、BSAが0.2〜0.3 nm/Sec、そして4- (4-ジメチルアミノベンジリデン) - 2-フェニル-5-オキサゾロンが0.01〜0.02 nm/Secになるように電流を制御し、両者が安定となったところで同時に蒸着を開始した。

【0074】 BSAの膜厚が20 nm成膜された段階で、4- (4-ジメチルアミノベンジリデン) - 2-フェニル-5-オキサゾロン層の通電を止めて、BSAのみの膜を引き続き30 nm成膜した。つぎに、ビス {2- (4-*t*-ブチルフェニル) - 1, 3, 4-オキサジアゾール} - *m*-フェニレンが入ったるつばに通電し、蒸着速度0.2〜0.4 nmで膜厚50 nmになるまで成膜した。

【0075】 こうして作製された支持基板/ITO/ビス (ジ (p-トリル) アミノフェニル) - 1, 1-シクロヘキサン層/BSA+4- (4-ジメチルアミノベンジリデン) - 2-フェニル-5-オキサゾロン/BSA/ビス {2- (4-*t*-ブチルフェニル) - 1, 3, 4-オキサジアゾール} - *m*-フェニレン層の構造を有する素子に、さらに実施例1の場合と同様の方法により、陰極を形成した。

【0076】 そして、実施例1の場合と同様に通電試験を行った結果、印可電圧5 Vの時に、電流密度10 mA/cm<sup>2</sup>に相当する電流が流れ、1200 cd/m<sup>2</sup>の赤色発光が得られた。この素子を窒素中において、5 mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で駆動試験を行い、輝度の半減時間を測定すると約1000時間であった。

【0077】 (実施例6乃至10) 発光ホスト材料を、8-キノリノールアルミ錯体とした以外は、実施例5の

場合と同様の方法でE L素子を作製した。なお、このとき、各実施例毎に、表2に示したような発光ホスト材料とドープメント材料との重量比の条件下で作製した。これらの素子に対して、実施例1の場合と同様に通電試験を行うと同時に、窒素中での電流密度 $5\text{ mA}/\text{cm}^2$ の駆動条件で、輝度の半減時間を観測した。その結果、表2に示したように、これらの作製条件下では、効率、駆動寿命に優れた素子を得ることができる。

【0078】(実施例11) 正孔輸送材料を、N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンとした以外は実施例2の場合と同様の方法で有機E L素子を作製した。この素子に対して実施例1の場合と同様に通電試験を行うと、6 V印加時に電流密度 $15\text{ mA}/\text{cm}^2$ に相当する電流が流れ、輝度約 $2800\text{ cd}/\text{m}^2$ の赤色発光が得られた。

【0079】(実施例12) 正孔輸送材料を、N, N'-ジフェニル-N-N'-ビス(1-ナフチル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンとした以外は実施例2の場合と同様の方法で有機E L素子を作製した。この素子に対して実施例1の場合と同様に通電試験を行うと、6 V印加時に電流密度 $10\text{ mA}/\text{cm}^2$ に相当する電流が流れ、輝度約 $2400\text{ cd}/\text{m}^2$ の赤色発光が得られた。

【0080】(実施例13) 電子輸送材料を、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾールとした以外は実施例3の場合と同様の方法で有機E L素子を作製した。この素子に対して実施例1の場合と同様に通電試験を行うと、6 V印加時に電流密度 $10\text{ mA}/\text{cm}^2$ に相当する電流が流れ、輝度約 $2400\text{ cd}/\text{m}^2$ の赤色発光が得られた。

【0081】(実施例14) 正孔輸送材料を、N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、電子輸送材料を、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾールとした以外は実施例4の場合と同様の方法で有機E L素子を作製した。この素子に対して実施例1の場合と同様に通電試験を行うと、6 V印加時に電流密度 $20\text{ mA}/\text{cm}^2$ に相当する電流が流れ、輝度約 $4800\text{ cd}/\text{m}^2$ の赤色発光が得られた。

【0082】(実施例15) 正孔輸送材料を、N, N'-ジフェニル-N-N'-ビス(1-ナフチル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、電子輸送材料を、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾールとした以外は実施例4の場合と同様の方法で有機E L素子を作製した。この素子に対して実施例1の場合と同様に通電試験を行うと、6 V印加時に電流密度 $20\text{ mA}/\text{cm}^2$ に相

当する電流が流れ、輝度約 $3600\text{ cd}/\text{m}^2$ の赤色発光が得られた。

【0083】(実施例16) 発光材料を、4-(4-ジメチルアミノベンジリデン)-2-メチル-5-オキサゾロンとした以外は実施例1の場合と同様の方法で有機E L素子を作製した。この素子に対して実施例1の場合と同様に通電試験を行うと、6 V印加時に電流密度 $2\text{ mA}/\text{cm}^2$ に相当する電流が流れ、輝度約 $40\text{ cd}/\text{m}^2$ の赤色発光が得られた。

【0084】(実施例17) 発光材料を、4-(4-ジメチルアミノベンジリデン)-2-メチル-5-オキサゾロンとした以外は実施例2の場合と同様の方法で有機E L素子を作製した。この素子に対して実施例1の場合と同様に通電試験を行うと、6 V印加時に電流密度 $5\text{ mA}/\text{cm}^2$ に相当する電流が流れ、輝度約 $55\text{ cd}/\text{m}^2$ の赤色発光が得られた。

【0085】(実施例18) 発光材料を、4-(4-ジメチルアミノベンジリデン)-2-メチル-5-オキサゾロンとした以外は実施例3の場合と同様の方法で有機E L素子を作製した。この素子に対して実施例1の場合と同様に通電試験を行うと、6 V印加時に電流密度 $2\text{ mA}/\text{cm}^2$ に相当する電流が流れ、輝度約 $70\text{ cd}/\text{m}^2$ の赤色発光が得られた。

【0086】(実施例19) 発光材料を、4-(4-ジメチルアミノベンジリデン)-2-メチル-5-オキサゾロンとした以外は実施例4の場合と同様の方法で有機E L素子を作製した。この素子に対して実施例1の場合と同様に通電試験を行うと、6 V印加時に電流密度 $2\text{ mA}/\text{cm}^2$ に相当する電流が流れ、輝度約 $40\text{ cd}/\text{m}^2$ の赤色発光が得られた。

【0087】(実施例20) 発光材料を、4-(4-ジメチルアミノベンジリデン)-2-メチル-5-オキサゾロンとし、正孔輸送材料を、N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンとした以外は実施例2の場合と同様の方法で有機E L素子を作製した。この素子に対して実施例1の場合と同様に通電試験を行うと、6 V印加時に電流密度 $4\text{ mA}/\text{cm}^2$ に相当する電流が流れ、輝度約 $80\text{ cd}/\text{m}^2$ の赤色発光が得られた。

【0088】(実施例21) 発光材料を、4-(4-ジメチルアミノベンジリデン)-2-メチル-5-オキサゾロンとし、電子輸送材料を、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾールとした以外は実施例3の場合と同様の方法で有機E L素子を作製した。この素子に対して実施例1の場合と同様に通電試験を行うと、6 V印加時に電流密度 $4\text{ mA}/\text{cm}^2$ に相当する電流が流れ、輝度約 $100\text{ cd}/\text{m}^2$ の赤色発光が得られた。

【0089】なお、一般式(1)で示される有機E L素子材料は、発光層内において、キノリン系金属錯体等の

ホスト物質に対して、0.001重量パーセント(wt%)乃至50重量パーセント(wt%)の範囲で含有するようにすることが望ましい。

# 【0090】

【発明の効果】以上の如く、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子によれば、有機エレクトロルミネッセンス素子材料が、一般式(1)で示されるオキサゾロン誘導体からなり、一対の電極間に、少なくとも1層以上の発光層を含む有機機能層を挟持した有機エレクトロルミネッセンス素子の有機機能層の少なくとも1層を構成する材料が、上記有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有するようにしたので、発光層を赤色領域において高い輝度で発光させるとともに、長寿命化することが可能となる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る有機EL素子の断面図である。

【図2】本発明に係る有機EL素子の断面図である。

【図3】本発明に係る有機EL素子の断面図である。

【図4】本発明に係る有機EL素子の断面図である。

【図5】本発明に係る有機EL素子の断面図である。

【図6】従来の有機EL素子の一例の構成を示す斜視図である。

## 【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 陰極
- 3 陰極
- 4 発光層
- 5 正孔輸送層
- 6 電子輸送層
- 201 透明支持基板
- 202 透明導電性薄膜
- 203 正孔輸送層
- 204 赤色発光層
- 205 電子輸送層
- 206 上部陰極層

【表2】

実施例No.	Alq3に対する 重量濃度(wt%)	6V50mA時の 電流密度(mA/cm <sup>2</sup> )	輝度(cd/m <sup>2</sup> )	半減寿命(時間)
実施例6	0.001	10	2300	1500
実施例7	0.01	10	3200	1400
実施例8	0.1	8	1350	1000
実施例9	1.0	5	610	550
実施例10	40.0	2	160	360

【図1】

【図2】

【図3】

【図4】



【図5】



【圖 6】

